

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348152

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl. C03C 29/00
 A47J 41/02
 B21D 51/18
 B65D 81/38
 C03C 8/02
 C03C 8/04

(21)Application number : 2001-161169

(71)Applicant : TIGER VACUUM BOTTLE CO LTD
 NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.2001

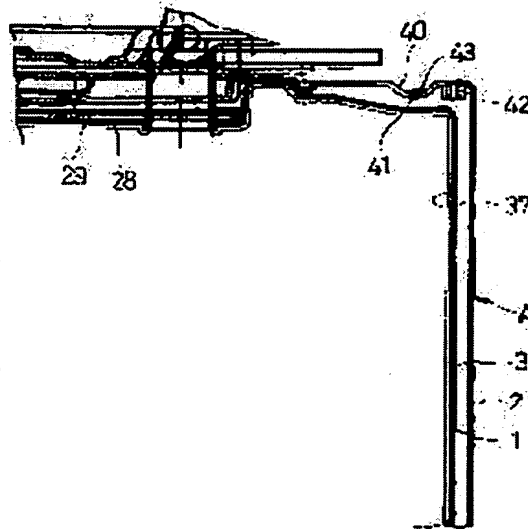
(72)Inventor : KATO CHIEKO
 ASANO YOSHIHIRO
 TANIGAMI YOSHINORI

(54) METALLIC VACUUM DOUBLE CONTAINER AND METHOD FOR MAKING THE SAME, SEALING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metallic vacuum double container having no problem against human and environment, having no problem in recycling stainless steel, or having excellent yield in sealing and which is coated with a fluororesin.

SOLUTION: The purpose is attained by carrying out the sealing using a low melting point glass sealing material 43 having a softening temperature higher than fluorocarbon coating sintering temperature and degassing temperature at the time of evacuation, and not impeding reusing of inner and outer containers 1, 2 even in simultaneous melting together with the inner and outer containers 1, 2, for example, which does not contain lead or others contained in conventional low melting point glass sealing materials, and which does not contain ingredients having food hygienical problem.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348152

(P2002-348152A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 3 C 29/00		C 0 3 C 29/00	3 E 0 6 7
A 4 7 J 41/02	1 0 2	A 4 7 J 41/02	1 0 2 D 4 B 0 0 2
B 2 1 D 51/18		B 2 1 D 51/18	B 4 C 0 6 1
			F 4 C 0 6 2
B 6 5 D 81/38		B 6 5 D 81/38	Z

調査請求 有 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-161169 (P2001-161169)

(22) 出願日 平成13年5月28日 (2001.5.29)

(71) 出願人 000003702

タイガー魔法瓶株式会社

大阪府大阪市城東区衛生2丁目1番9号

(71) 出願人 000178826

日本山村硝子株式会社

兵庫県西宮市浜松原町2番21号

(72) 発明者 加藤 千恵子

大阪府門真市速見町3番1号 タイガー魔法瓶株式会社内

(74) 代理人 100080827

弁理士 石塚 勝

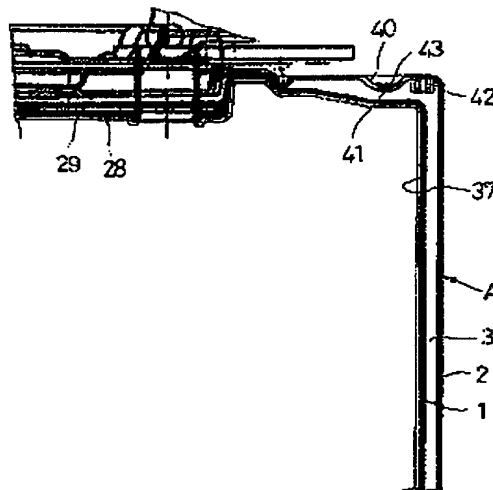
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属製真空二重容器とその製造方法、封着用組成物

(57) 【要約】

【課題】 人およびまたは環境に問題がない、ステンレス鋼のリサイクルに問題がない、封口処理の歩留まりに優れる、といった少なくとも1つを満足し、かつフッ素塗装した金属製真空二重容器を提供する。

【解決手段】 フッ素塗料焼成温度および真空排気時の脱ガス温度よりも高い軟化点を持ち、内外容器1、2との同時溶解による内外容器1、2の再利用の妨げにならない低融点ガラス封着材43、例えば、従来の低融点ガラス封着材に含まれる鉛などを含まず、食品衛生上問題のある成分を含まないものにて、封口処理したものとすることにより、上記の目的を達成する。



(2)

特開2002-348152

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ステンレス鋼製の内外容器間が排気孔を通じた真空排気処理にて真空断熱空間とされ、内外容器の少なくとも一方の表面にフッ素塗装が施された金属製真空二重容器において、

フッ素塗料焼成温度および真空排気時の脱ガス温度よりも高い軟化点を有し、内外容器との同時溶解による内外容器の再利用の妨げにならない低融点ガラス封着材により、排気孔が封口されていることを特徴とする金属製真空二重容器。

【請求項2】 ステンレス鋼製の内外容器間が排気孔を通じた真空排気処理にて真空断熱空間とされ、内外容器の少なくとも一方の表面にフッ素塗装が施された金属製真空二重容器において、

フッ素塗料焼成温度および真空排気時の脱ガス温度よりも高い軟化点を有し、実質的に鉛を含まない低融点ガラス封着材により、排気孔が封口されていることを特徴とする金属製真空二重容器。

【請求項3】 ステンレス鋼製の内外容器間が排気孔を通じた真空排気処理にて真空断熱空間とされ、内外容器の少なくとも一方の表面にフッ素塗装が施された金属製真空二重容器において、

フッ素塗料焼成温度および真空排気時の脱ガス温度よりも高い軟化点を有し、ステンレス鋼の熱膨張係数よりも小さく、熱膨張係数差が 2.5×10^{-1} /K以下となる熱膨張係数を有した低融点ガラス封着材により、排気孔が封口されていることを特徴とする金属製真空二重容器。

【請求項4】 ステンレス鋼製の内外容器間が排気孔を通じた真空排気処理にて真空断熱空間とされ、内外容器の少なくとも一方の表面にフッ素塗装が施された金属製真空二重容器において、

フッ素塗料焼成温度および真空排気時の脱ガス温度よりも高い軟化点を有し、 B_2O_3 を70～90wt%、 ZnO を0～2wt%、 B_2O_3 を5～29wt%、 SiO_2 を1～15wt%、 Al_2O_3 を0～10wt%、 CuO を0～10wt%含む封着用ガラス組成物。

【請求項5】 B_2O_3 を70～90wt%、 ZnO を0～2wt%、 B_2O_3 を5～28wt%、 SiO_2 を1～15wt%、 Al_2O_3 を0～10wt%、 CuO を0.5～6wt%含む封着用ガラス組成物。

2

【請求項9】 請求項1～6に記載の金属製真空二重容器において、ステンレス鋼製の内外容器間を排気孔を通じ低融点ガラス封着材の軟化点よりも低い温度で真空排気して脱ガスを行った後、この真空排気状態にて、低融点ガラス封着材を軟化点以上の温度で軟化ないしは熔融させて排気孔を封口処理することを特徴とする金属製真空二重容器の製造方法。

【請求項10】 請求項7、8のいずれかに記載の封着用ガラス組成物を低融点ガラス封着材として用いる請求項9に記載の金属製真空二重容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属製真空二重容器とその製造方法、これらに用い得る封着用組成物に関する。例えば、電気ポット、携帯用保温ボトル、ランチジャー、保温調理鍋、マグカップなど飲食関係に用いられるのに好適な金属製真空二重容器とその製造方法、封着用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属製真空二重容器は内外容器間を真空断熱空間にした保温性の高いもので、低熱伝導性、耐食性、強度面などからステンレス鋼製のものが主流になっている。内外容器間を真空断熱空間とするには、まず、排気孔を通じた真空排気が行われ、次いで、真空排気状態を保った状態で排気孔を封着材によって封口処理し、真空断熱空間を密閉するようにしている。

【0003】真空排気は排気効率を高めるために加熱炉内の加熱雰囲気中に行い、封口処理は真空排気状態にて封着材を軟化ないしは熔融させて排気孔を塞いだ後、封着材を硬化させることにより行う。

【0004】ここで、真空排気を行うときの温度は高いほうが排気効率はよいが、封着材を軟化ないしは熔融させてしまう温度であると、封着材を真空排気操作に供する段階から内外容器に対して配置しておけない。さりとて真空排気状態を保ったまま封着材を後で載置するのは困難である。そこで従来、真空排気温度は封着材の軟化点未満に設定して行い、その後の封口処理は、真空排気状態を保ったまま温度を封着材が軟化ないしは熔融する温度にまで上げて封口処理するようにされる。

【0005】特開平06-169850号公報は、特に、軟化温度が200℃～600℃の低温熔融ガラスを封着材として用い、真空排気温度が元来950℃程度の高温排気になっていたのに対し、排気温度を200℃～600℃に抑えられる技術を開示している。

【0006】このものは、低温熔融ガラスとして B_2O_3 - PbO 系、 B_2O_3 - ZnO 系、 PbO - B_2O_3 - ZnO - SiO_2 系、 PbO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 系、 PbO - B_2O_3 - SiO_2 系、 PbO - B_2O_3 - SiO_2 系、 PbO - B_2O_3 - SiO_2 系などの溶剤ガラスを用いている。

(3)

特開2002-348152

3

4

【0007】これによって、低温排気、低温封口ができ、真空加熱炉が特別なものにならずコストが低減する。また、金属製の二重容器が酸化せず酸化物除去作業が不要になる。封着材の二重容器との濡れ性がよくなり歩留まりが向上する。二重容器が低温純粋となるので、高温純粋となる場合よりも硬度が高まる。といった利点があるとしている。

【0008】一方、内外容器の少なくとも一方の表面にフッ素塗装が施された金属製真空二重容器では、図4に例示するようにフッ素塗料焼成温度が380℃程度と高く、400℃程度にもなることがある。これに対応するのに従来、フッ素塗装を施す金属製真空二重容器ではN₂、ろうなどの金属封着材を用いて封口処理し、後のフッ素塗料焼成時の高温によって封口が破壊されないようにしている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、金属封着材を用いると封口処理温度が1010℃程度と高くなってしまいうので、低融点ガラス封着材を用いる場合の上記のような低温排気、低温封口によるメリットが得られない。

【0010】また、上記従来のガラス封着材の高温軟化点域のものを採用するにしても鉛を主成分とするものであるため、人体、環境、装置に影響する。まして、飲食関係の保温容器に用いると食品衛生上問題である。従来、封口処理部はシールを貼って覆い隠し水などが浸入しないようにし、鉛が浸入水によって溶出するようなことを防止しているが、作業に手間が掛かる。また、真空中でしかも加熱を行う真空加熱炉の中では特に軟化しないしは溶融する封着材中の金属酸化物成分も蒸発して飛散しやすく、真空排気する排気中に含まれるが、作業環境上これを作業員から完全に切り離すのは困難である。このため、作業員側で防護マスクや防護服による防護策を採る必要があるし、それにより身動きに制限を受けるので作業しにくく作業効率が低下する。また、環境を汚染しないように排気中の鉛成分などを除去し切る必要がある。いずれにしても、多くの費用が掛かり製品コスト上昇の原因になる。また、真空加熱炉内で発散する鉛は炉の内面にも当然に付着し堆積していく。堆積する鉛はいわゆる蒸着鍍金の状態にあって除去するのは困難であるうえ、これがまた二次的な鉛発散源になるので装置が比較的早期に寿命に達し、装置のメンテナンスや交換といったことでランニングコストがかさみ製品コストに影響する。

【0011】また、鉛を含む封着材にて封口処理したステンレス鋼製の内外容器を溶解して再利用しようとしても、溶解したステンレス鋼に鉛が多く残ると問題であり再利用ができないことがある。

【0012】さらに、従来の低融点ガラス封着材では、ステンレス鋼との熱膨張係数にまだ開きがあり、密着性、封止性の面でさらなる歩留まり向上の妨げとなっ

ている。

【0013】本発明の主たる目的は、人またはおよび環境に問題がない、ステンレス鋼のリサイクルに問題がない、封口処理の歩留まりに優れる、といった少なくとも1つを満足する低融点ガラス封着材により封口し、かつフッ素塗装した金属製真空二重容器を提供することにある。さらには、人体、環境、装置に影響する、内外容器の溶解再利用の妨げになる、ステンレス鋼への密着性や封止性が低く製品の歩留まりが向上しないといった従来の問題の少なくとも1つを解消することができるより優れた金属製真空二重容器とその製造方法、これらに用い得る封着材ガラス組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記のような目的を達成するために、本発明の金属製真空二重容器は、ステンレス鋼製の内外容器間が排気孔を通じた真空排気処理にて真空断熱空間とされ、内外容器の少なくとも一方の表面にフッ素塗装が施されたものにおいて、排気孔が、フッ素塗料焼成温度および真空排気時の脱ガス温度よりも高い軟化点を有した低融点ガラス封着材により、封口されていることを基本構成とし、前記低融点ガラス封着材が、内外容器との同時溶解による内外容器の再利用の妨げにならないものであることを1つの特徴としている。

【0015】これにより、低融点ガラス封着材に見合う金属封着材よりも低温域で真空排気および封口処理され、焼成されないことによる加工硬化分の肉厚低減を図れるものとしながら、低融点ガラス封着材の軟化点が脱ガス温度よりも高いことにより脱ガス操作時に軟化、溶融して変形、流失などせず封口処理が確実に達成され、フッ素塗料焼成温度よりも高いことにより封口が破壊されることなくフッ素塗装された金属製真空二重容器を提供することができ、フッ素塗装のために金属封着材を用いた従来のものに比し軽量化するとともに製品コストが低減する。

【0016】さらに、金属製真空二重容器が変形や傷つき、汚損、変色、機能不全、流通遅れなどといった理由で廃棄されるとき再利用することが考えられる。それには廃棄された金属製真空二重容器のステンレス鋼の材料を一旦溶解するが、従来の鉛を含むガラス封着材を用いたものであると、これが溶解したステンレス鋼成分中に多く残れば食品衛生や環境、装置に対する影響などで問題となり再利用できなくなる。

【0017】しかし、実質的に鉛を含まない低融点ガラス封着材を用いたステンレス鋼製の真空二重容器とすることによってその内外容器のステンレス鋼材料を溶解し再利用することを妨げることはなく省資源、製品コストの低減に貢献する。ここで、実質的に鉛を含まないとは、PbO等の鉛を主成分とする原料を一切用いないの意であり、ガラスを構成する各成分の原料中の不純物に由来する微量の鉛が浸入したガラスを排除するものでは

(4)

特開2002-348152

5

ない。

【0018】また、鉛は他の重金属などとともに食品衛生上問題となるが、本発明の排気孔を封口している低融点ガラス封着材が食品衛生上問題のある成分を含まないものであることも特徴としている。これによって、金属製真空二重容器が電気ポット、携帯用保温ボトル、ランチジャー、保温調理鍋、マグカップなど飲食関係に用いられるのに、問題のないものとなる。従って、食品衛生上問題のある従来の低融点ガラス封着材では封口位置が外容器の一部に限られ封口位置選択の自由度が半減するし、外容器における封口位置でも水や湯に触れて鉛成分が溶出したり、人が触ったりして害を及ぼすのをシールを施して防止するといった手間が掛かる問題があったが、実質的に鉛を含まない低融点ガラス封着材では、これらの問題が解消され、使用の安全とコスト低減を図ることができる。同時に、真空加熱炉内での封口処理において、人、環境、装置に有害な鉛などがまわりに飛散することがなくなり、鉛が飛散する場合のような対策が不要で、かつ、装置寿命も長大化するので、容易かつ安価に金属製真空二重容器を製造することができる。

【0019】上記のようなフッ素塗装や食品衛生、ステンレス鋼の溶解再利用に対応できる低融点ガラス封着材が、ステンレス鋼の熱膨張係数よりも小さく、熱膨張係数差が $2.5 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下となる熱膨張係数を有したものであることも特徴としている。これによって、低融点ガラス封着材は、その熱膨張係数がステンレス鋼の熱膨張係数よりも小さいことによる冷却時の収縮差で内外容器の排気孔部において圧縮を受けて相互の密着性を高めながら、さらに両者の熱膨張係数差が小さいことにより、前記圧縮によっても剥離等の問題が生じることがないので、封止性が向上し、封口処理での製品の歩留まりが向上する。

【0020】ステンレス鋼がマルテンサイト系ステンレス鋼であると、フッ素塗料焼成温度以上での低温排気および低温封口に対しても鋭敏化しない利点がある。

【0021】低融点ガラス封着材が実質的に無鉛となるビスマス系ガラスにて上記のどの特性も満足するのに、 Bi_2O_3 を70～90wt%、 ZnO を0～2wt%、 B_2O_3 を5～29wt%、 SiO_2 を1～15wt%、 Al_2O_3 を0～10wt%、 CuO を0～10wt%含むものであるのが好適であり、この場合、ステンレス鋼以外のAlなどの金属やセラミックといった他の材料に対する封着材ないしは封着用ガラス組成物としても有効である。

【0022】また、以上のようにCuOを必須としなくてもよいが、 Bi_2O_3 を70～90wt%、 ZnO を0～2wt%、 B_2O_3 を5～28wt%、 SiO_2 を1～15wt%、 Al_2O_3 を0～10wt%、 CuO を0.5～6wt%含むものとし、 B_2O_3 を5～28wt%とやや抑えるなどしてCuOを必須にすると、特

5

に金属との密着性を高めることができる。

【0023】以上のような特性を発揮して金属製真空二重容器を製造するには、上記各場合の材料を用いて、ステンレス鋼製の内外容器間を排気孔を通じ低融点ガラス封着材の軟化点よりも低い温度で真空排気して脱ガスを行った後、この真空排気状態にて、低融点ガラス封着材を軟化点以上の温度で軟化ないしは溶融させて排気孔を封口処理すればよい。

【0024】

10 【実施例】以下に本発明の実施例につき図を参照しながら詳細に説明し、本発明の理解に供する。

【0025】本実施例は図2に示すような電気ポットBを構成する金属製真空二重容器Aをステンレス鋼板により形成し製造する場合の一例である。しかし、内外容器1、2を組み合わせ、双方間を真空断熱空間3とするどのような形態、用途のものでもよい。また、金属製真空二重容器自体は内外容器1、2をどのような単位で継ぎ、あるいは一体に形成されたものでもよい。

【0026】本実施例の電気ポットBは、金属製真空二重容器Aを合成樹脂製の外装ケース21に収容して器体23を構成し、外装ケース21と金属製真空二重容器Aとの上端間に設けた合成樹脂製の肩部材22によって器体23の金属製真空二重容器Aの口部24に通じた器体開口25を形成するとともに、器体23の蓋26を後部にヒンジピン27にて支持し開閉できるようにしている。金属製真空二重容器Aの一旦底部28の部分にヒータ29を当てがい内容液を加熱するようにしてある。金属製真空二重容器Aの一旦底部28には電動ポンプ31を介して内容液を外部に吐出する吐出路32が接続されている。蓋26内には内容液を加圧して吐出路32を通じて押し出し吐出させる手動ポンプ33が設けられている。蓋26には金属製真空二重容器Aの口部24を閉じる金属製の内蓋34および蒸気を外部に逃がす蒸気通路35が設けられている。肩部材22の前部に突出した突出部22aの上面には操作パネル36が設けられ、突出部22aの下面には吐出路32の吐出口32aが臨み下向きに開口している。

【0027】金属製真空二重容器Aは加熱しながら内外容器1、2間を図1に示す排気孔41から真空排気する脱ガス操作を行って後、この真空排気状態にて排気孔41が封口処理されている。封口処理後、金属製真空二重容器Aの内容器1の表面、つまり内周面に図1、図2に示すようなフッ素塗装層37が設けられている。金属製真空二重容器Aはそれ自体が突出するようにした電気ポットや保温ボトルを構成してもよく、この場合、外容器2の表面、つまり外周面にもフッ素塗装が行われる場合もある。排気孔41は一例として、外容器2におけるドーム状の窪み40の最奥部に形成されて、内外容器1、2は窪み40が上向きとなるようにして前記真空排気が行われるとき封着材が窪み40内に安定して位置し、真

(5)

特開2002-348152

7

8

空排気後に軟化しないしは溶融されたとき封着材が排気孔41に自然に流れ込み、冷却固化されると排気孔41の封口が終了するようにされている。このようにして形成された真空断熱空間3内には、脱ガス剤としてのゲッター42が設けられ、真空断熱空間3内でその後経時的に発生するガスを吸収し、所定の真空度を維持する。

【0028】フッ素塗装は塗膜形成後385℃程度に設定した炉内をコンベア搬送して焼き付け処理を行われ、既述した図4に示すような温度変化をたどり一定時間の間380℃程度の高温に保持される。

【0029】前記封口処理を行うのに本実施例の金属製真空二重容器Aは、前記フッ素塗料焼成温度によっても封口が破壊されず、しかも、従来の金属封着材よりも十分に低い温度で軟化しないしは溶融して低溫排気、低溫封口ができる低融点ガラス封着材43を用いている。つまり、ステンレス鋼製の内外容器1、2間を排気孔41を通じた真空排気処理にて真空断熱空間3とされ、内外容器1、2の少なくとも一方の表面にフッ素塗料層37が施されたものにおいて、排気孔41が、フッ素塗料焼成温度および真空排気時の脱ガス温度よりも高い軟化点を有した低融点ガラス封着材43により、封口されていることを基本構成として、低融点ガラス封着材43は内外容器1、2の鋭敏化が起きない温度範囲、加工硬化が残って内外容器1、2の板厚を小さく抑えられる温度範囲で軟化しないしは溶融して封口処理できることを目指しており、脱ガス温度はそれより低く設定する。ステンレス鋼としてJISのSUS436などのマルテンサイト系ステンレス鋼を用いると600℃でも鋭敏化しないし、一般ステンレス鋼同様に加工硬化を残せる。

【0030】ここに、低融点ガラス封着材43の軟化点は、フッ素塗料焼成温度の影響を受けないように380℃以上～600℃程度であることが必要である。真空排気による脱ガス効率の上から、脱ガス温度は低融点ガラス封着材43の軟化点の上限である600℃に対し450℃程度以上600℃未満に設定するのが好適である。従って、低融点ガラス封着材43の実用できる軟化点範囲は450℃～600℃程度までとなり、低融点ガラス封着材43はフッ素塗料焼成温度よりも高く、脱ガス温度よりも高い温度条件を満足する。

【0031】これにより、本実施例の金属製真空二重容器Aは、低融点ガラス封着材43に見合う金属封着材よりも低溫域で真空排気および封口処理され、焼鈍されないことによる加工硬化分の内厚低減を図れるものとしながら、低融点ガラス封着材43の軟化点が脱ガス温度よりも高いことにより脱ガス操作時に軟化、溶融して変形、流失などせず封口処理が確実に達成され、フッ素塗料焼成温度よりも高いことにより封口が破壊されることなくフッ素塗装された金属製真空二重容器を提供することができ、フッ素塗装のために金属封着材を用いた従来のものに比し軽量化するとともに製品コストが低減す

る。

【0032】ところで、金属製真空二重容器が変形や傷つき、汚損、変色、錆腐不全、流し遅れなどといった理由で廃棄されるとき再利用することが考えられる。それには廃棄された金属製真空二重容器のステンレス鋼の材料を一旦溶解するが、従来の鉛を含むガラス封着材を用いたものであると、これが溶解したステンレス鋼成分中に多く残れば食品衛生や環境、装置に対する影響などで問題となり再利用できなくなる。

10 【0033】しかし、本実施例では実質的に鉛を含まない低融点ガラス封着材43を用いたことによってその内外容器のステンレス鋼材料を溶解し再利用することを妨げることはなく省資源、製品コストの低減に貢献する。

【0034】また、鉛は他の重金属などとともに食品衛生上問題となるが、本実施例の排気孔41を封口している低融点ガラス封着材43は鉛などの食品衛生上問題のある成分を含まないものである。これによって、金属製真空二重容器Aが電気ポット、携帯用保温ボトル、ランチャー、保温調理鍋、マグカップなど飲食関係に用いられるのに、問題のないものとなる。従って、食品衛生上問題のある従来の低融点ガラス封着材では封口位置が外容器2の一部に限られ封口位置選択の自由度が半減するし、外容器2における封口位置でも水や湯に触れて鉛成分が溶出したり、人が触ったりして害を及ぼすのをシールを施して防止するといった手間が掛かる問題があったが、本実施例の実質的に鉛を含まない低融点ガラス封着材43ではこれらの問題が解消され、使用の安全とコスト低減を図ることができる。同時に、真空加熱炉内での封口処理において、人、環境、装置に有害な鉛などがまわりに発散することがなくなり、鉛が発散する場合のような対策が不要で、かつ、装置寿命も長大化するので、容易かつ安価に金属製真空二重容器Aを製造することができる。

30 【0035】上記のようなフッ素塗装や食品衛生、ステンレス鋼の溶解再利用に対応できる本実施例の低融点ガラス封着材43は、ステンレス鋼の熱膨張係数よりも小さく、熱膨張係数差が $25 \times 10^{-6} / K$ 以下となる熱膨張係数を有したものである。これによって、低融点ガラス封着材43は、その熱膨張係数がステンレス鋼の熱膨張係数よりも小さいことによる冷却時の収縮差で内外容器の排気孔部において圧縮を受けて相互の密着性を高めながら、さらに両者の熱膨張係数差が小さいことにより、前記圧縮によっても割断等の問題が生じるようなことがなくなるので、封止性が向上し、封口処理での製品の歩留まりが向上する。

【0036】ステンレス鋼がSUS436で代表されるマルテンサイト系ステンレス鋼であると、フッ素塗料焼成温度以上での低溫排気および低溫封口に対しても鋭敏化しない利点がある。

50 【0037】上記の特性を満足する低融点ガラス封着材

9

43としては、ビスマス系ガラスが挙げられ、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CuO を含む組成のものがより好適である。

【0038】ここに、 Bi_2O_3 は、ガラスのネットワークフォーマーであり、70～90wt%の範囲で含有させることが好ましい。70wt%未満ではガラスの軟化点が高くなりすぎ、600℃程度の温度以下での熱処理で封着できなくなるおそれがある。また、90wt%を超えるとガラスが失透（結晶化）しやすくなると共に、ガラス転移点が低下しすぎるおそれがある。ガラスの軟化点、熔融性等を考慮すると、 Bi_2O_3 の含有量は75～86wt%であることがより好ましい。

【0039】 ZnO はガラスを低融化するには効果の高い成分であるが、蒸気圧が高く揮発しやすい成分である。それ故、特に真空中の熱処理時に蒸散があるので、組成の変動、熱処理炉の汚染などを防止するために2wt%以下とするのが好ましい。ガラスの低融化等を考慮すると、 ZnO は0.5wt%以上含有させることが望ましい。

【0040】 B_2O_3 もガラスのネットワークフォーマーであり、ガラスの低融化に必須の成分である。 B_2O_3 は5～29wt%の範囲で含有させることが好ましい。 B_2O_3 が5wt%未満では低融化の効果が小さく、逆に29wt%を超えると耐水性が悪化するおそれがある。ガラスの低融化、耐水性等を考慮すると、 B_2O_3 の含有量は6～21wt%とすることがより好ましい。

【0041】 SiO_2 もガラスのネットワークフォーマーであり、ガラスを安定化するための必須の成分である。 SiO_2 は1～15wt%の範囲で含有させることが好ましい。 SiO_2 が1wt%未満ではガラスを安定化する効果が不十分となるおそれがある。逆に15wt%を超えると軟化点が上がらず、所定の温度の熱処理で封着、封口できなくなるおそれがある。また、基材がステンレス鋼等の金属である場合には、熱膨張係数が基材のそれより小さくなりすぎ、応力が発生し密着力が低下するおそれがある。ガラスの安定化、軟化点、熱膨張係数等を考慮すると、 SiO_2 の含有量は2～10wt%とすることがより好ましい。

【0042】 Al_2O_3 はガラスの失透を防止し、ガラスを安定させる成分であるが、10wt%を超えて含有させると軟化点が増しすぎ、所定の温度の熱処理で封着、封口するのが困難になる。ガラスの安定化、軟化点等を考慮すると、 Al_2O_3 の含有量は1～6wt%であることがより好ましい。

【0043】 CuO は基材が金属、特にステンレス鋼である場合に、ガラスのステンレス鋼基材への密着性を上げる目的で10wt%以下含有させることができる。 CuO が10wt%を超えると、軟化点が低くなりすぎる

(6)

特開2002-348152

10

おそれがある。基材への密着性、軟化点等を考慮すると、 CuO の含有量は0.5～6wt%であることが好ましい。

【0044】以上から、ビスマス系の低融点ガラス封着材43が上記のどの特性も満足するには、 Bi_2O_3 を70～90wt%、 ZnO を0～2wt%、 B_2O_3 を5～29wt%、 SiO_2 を1～15wt%、 Al_2O_3 を0～10wt%、 CuO を0～10wt%含むものであるのが好適であり、この場合、ステンレス鋼以外のA1などの金属やセラミックといった他の材料に対する封着材となるガラス組成物としても有効である。

【0045】また、以上のように CuO を必須成分としなくてもよいが、 Bi_2O_3 を70～90wt%、 ZnO を0～2wt%、 B_2O_3 を5～28wt%、 SiO_2 を1～15wt%、 Al_2O_3 を0～10wt%、 CuO を0.5～6wt%含むものとし、 B_2O_3 を5～28wt%とやや抑えるなどして CuO を必須にすると、特に金属との密着性を高めることができる。

【0046】また、 Bi_2O_3 を70～90wt%、 ZnO を0～2wt%、 B_2O_3 を5～23wt%、 SiO_2 を1～10wt%、 Al_2O_3 を0～6wt%、 CuO を0.5～6wt%含むものとする、ステンレス鋼に対する封着、封口により適したものとなる。

【0047】また、 Bi_2O_3 を70～86wt%、 ZnO を0～2wt%、 B_2O_3 を5～21wt%、 SiO_2 を2～10wt%、 Al_2O_3 を0～6wt%、 CuO を0.5～6wt%含むものとする、ステンレス鋼、特にマルテンサイト系のステンレス鋼に好適である。

【0048】本実施例における低融点ガラス封着材43を各種材料よりなる基材の封着、封口に適用するのに、熱膨張係数が互いに近くなるようにすることが必要であるが、一方では基材に必須となる処理温度によって封着、封口が破壊されず、また低融点ガラス封着材43は、封着、封口温度によって基材側の材料やそれに搭載されている半導体等の各種素子の機能を損なわない軟化点を満足する必要もある。一般に軟化点を上げると熱膨張係数が大きくなる。

【0049】マルテンサイト系ステンレス鋼や同等の熱膨張係数を有する材料を基材とする場合、ビスマス系低融点ガラスの熱膨張係数は $82 \sim 105 \times 10^{-7} / \text{K}$ であることが好ましく、軟化点は $450 \sim 550^\circ\text{C}$ が好ましい。また、ガラス転移点は $370 \sim 450^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0050】以上の組成につき実施例1～6と1つの比較例を示すと下記の表1に示す通りである。

【0051】

【表1】

(7)

特開2002-348152

11

12

組成、項目	1 (例1)	2 (例2)	3 (例3)	4 (例4)	5 (例5)	6 (例6)	比較例 (例7)
SiO_2	84	82	83	86	80	77	92
ZnO	2	2	2	1	2	2	1
B_2O_3	7	9	10	8	16	18	4
SrO	3	3	2	5	1	1	2
Al_2O_3	2	2	2	1	1	-	1
CuO	2	2	1	1	-	2	-
ガラス転移点(℃)	375	388	388	389	392	400	350
ガラス軟化点(℃)	457	469	470	472	475	482	423
熱膨張係数($\times 10^{-7}/K$)	102	96	98	97	94	91	120
密着性*1	○	○	○	○	○	○	○
外 観*1	○	○	○	○	○	○	△
封止性*2	○	○	○	○	○	○	×

*1: 600℃での熱処理後の外観を、*2: 600℃での封止性を400℃のフッ素塗料で評価した。

なお、ガラス転移点、ガラス軟化点、熱膨張係数の測定および密着性、外観、封止性の評価は以下の通り行った。

【0052】ガラス転移点および軟化点は、粒径約45～75 μm の各粉末試料約80mgを示差熱分析装置(DTA)の白金製マイクロセルに入れ、室温より20K/minの昇温速度で800℃まで温度を上昇させて測定した。最初に現れる吸熱開始部の肩の温度をガラス転移点とし、極小点を経て吸熱が終了する温度を軟化点とした。

【0053】熱膨張係数は、熱機械分析装置(TMA)を用いて、試料は直径約5mm、長さ15～20mmのガラスロッドに加工したものとし、石英ガラスを標準試料とし、室温から10K/minの昇温速度で温度を上昇させ、得られたTMA曲線より30～350℃の平均値として求めた。

【0054】密着性および外観は、直径約2mm、長さ約6.5mmに成形したガラスロッドをステンレス鋼製の二重容器の排気口の上に寝かせて置き、600℃で15分間1.33Pa以下の圧力で熱処理して封口状態とし評価した。密着性はガラスが流れて排気口上に密着し*

*ているかどうかで評価し、外観は目視にて評価した。外観は主として失透や泡の有無と度合いで判定する。封止性は400℃のフッ素塗料焼成後におけるガラス封着材の剥離やすくて排気口に吸い込まれること等による真空漏れの有無や程度によって評価した。いずれの評価も良を○、やや不良を△、不良を×とした。

【0055】ここで、従来の鉛ガラスである低融点ガラス封着材についてのガラス転移点、ガラス軟化点、熱膨張係数について示すと、下記表2に示すとおりである。

【0056】

【表2】

	従来品
ガラス転移点	290℃
ガラス軟化点	355℃
熱膨張係数	$123 \times 10^{-7}/K$

また、従来のステンレス鋼製のボトルに用いていたJ1規格SUS304と本実施例で用いたSUS436との熱膨張係数を比較すると、下記表3のとおりである。

【0057】

【表3】

	ボトル SUS304	電気ポット SUS436
熱膨張係数	$170 \times 10^{-7}/K$	$104 \times 10^{-7}/K$

以上のような特性を発揮する金属製真空二重容器Aを製造するには、上記各場合の材料を用いて、図3に示すようにステンレス鋼製の内外容器1、2間を排気孔41を通じ低融点ガラス封着材43の軟化点よりも低い温度例えば450℃で真空排気して脱ガスを行った後、この真空排気状態にて、低融点ガラス封着材43を軟化点以上の温度例えば600℃で軟化しないしは溶融させて排気孔41を封口処理し、その後380℃程度にてフッ素塗料を焼成することによりフッ素塗料層37を形成して問題

がない。

【0058】具体的には、図1に示すように内外容器1、2の窪み40に低融点ガラス封着材43を載置して準備室、第1脱ガス室～第3脱ガス室を順次に30分ずつ掛けて定速で通過させていき、次のろう付け室では約15分、さらに続くヒータのない徐冷室では約1時間程度掛けて定速で通過させ、最後のN₂ガスによる冷却室では40分程度掛けて同じく定速で通過させていく。このとき、準備室では室温から430℃まで昇温させてそ

13

の温度に保つ。次の第1脱ガス室では450℃まで早期昇温させた後その温度に保つ。第2脱ガス室、第3脱ガス室では前記450℃を保つ。この間第1～第3脱ガス室は所定の真空度例えば1.33Pa以下の圧力に設定して内外容器1、2間を1.33Pa以下の圧力に真空引きする。ろう付け室では前室と同じ圧力状態を保った真空排気状態のまま600℃程度の封口温度にて低融点ガラス封着材43を軟化ないしは熔融させ排気孔41を封口処理し真空断熱空間3を形成する。封口処理後はヒータなしの徐冷室にて自然冷却による真空排気時の温度程度まで下げた後、N₂ガス室にて常温程度にまで強制冷却する。なお、図3における()内の温度は従来の低融点ガラス封着材による場合の一直の処理温度を示す。このようにして封口処理された金属製真空二重容器Aはフッ素塗装され図4に示すように385℃程度に保った加熱炉内をコンベアにより定速にて搬送しながら焼き付け処理し、フッ素塗装層37を形成する。焼き付け時間は30分程度であり、金属製真空二重容器Aは後半17分程度380℃程度に保たれる。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、低融点ガラス封着材に見合う金属封着材よりも低温域で真空排気および封口処理され、焼鈍されないことによる加工硬化分の肉厚低減を図れるものとしながら、低融点ガラス封着材の軟化点が脱ガス温度よりも高いことにより脱ガス操作時に軟化、熔融して変形、流失などせず封口処理が確実に達成され、フッ素塗料焼成温度よりも高いことにより封口が破壊されることなくフッ素塗装された金属製真空二重容器を提供することができ、フッ素塗装のために金属封着材を用いた従来のものに比し軽量化するとともに製品コストが低減する。

【0060】さらに、金属製真空二重容器が変形や腐つき、汚損、変色、機能不全、流通遅れなどといった理由で廃棄されるとき再利用することが考えられる。それには廃棄された金属製真空二重容器のステンレス鋼の材料を一旦溶解するが、従来の鉛を含むガラス封着材を用いたものであると、これが溶解したステンレス鋼成分中に多く残れば食品衛生や環境、装置に対する影響などで問題となり再利用できなくなる。

【0061】しかし、実質的に鉛を含まない低融点ガラス封着材を用いたステンレス鋼製の真空二重容器とすることによってその内外容器のステンレス鋼材料を溶解し再利用することを妨げることはなく省資源、製品コストの低減に貢献する。

【0062】また、鉛は他の重金属などとともに食品衛生上問題となるが、本発明の排気孔を封口している低融点ガラス封着材が食品衛生上問題のある成分を含まないものであることも特徴としている。これによって、金属製真空二重容器が電気ポット、携帯用保温ボトル、ランチャ、保温調理鍋、マグカップなど飲食関係に用

(8)

特開2002-348152

14

いられるのに、問題のないものとなる。従って、食品衛生上問題のある従来の低融点ガラス封着材では封口位置が外容器の一部に限られ封口位置選択の自由度が半減するし、外容器における封口位置でも水や湯に触れて鉛成分が溶出したり、人が触ったりして害を及ぼすのをシールを施して防止するといった手間が掛かる問題があったが、実質的に鉛を含まない本発明の低融点ガラス封着材ではこれらの問題が解消され、使用の安全とコスト低減を図ることができる。同時に、真空加熱炉内での封口処理において、人、環境、装置に有害な鉛などがまわりに発散することがなくなり、鉛が発散する場合のような対策が不要で、かつ、装置寿命も最大化するので、容易かつ安価に金属製真空二重容器を製造することができる。

【0063】上記のようなフッ素塗装や食品衛生、ステンレス鋼の溶解再利用に対応できる低融点ガラス封着材が、ステンレス鋼の熱膨張係数よりも小さく、熱膨張係数差が 2.5×10^{-7} /K以下となる熱膨張係数を有したものであることも特徴としている。これによって、低融点ガラス封着材は、その熱膨張係数がステンレス鋼の熱膨張係数よりも小さいことによる冷却時の収縮差で内外容器の排気孔部において圧縮を受けて相互の密着性を高めながら、さらに両者の熱膨張係数差が小さいことにより、前記圧縮によっても剥離等の問題が生じるようなことがなくなるので、封止性が向上し、封口処理での製品の歩留まりが共に向上する。

【0064】ステンレス鋼がマルテンサイト系ステンレス鋼であると、フッ素塗料焼成温度以上での低温排気および低温封口に対しても鋭敏化しない利点がある。

【0065】低融点ガラス封着材が実質的に無鉛となるビスマス系ガラスにて上記のどの特性も満足するのに、Bi₂O₃を70～90wt%、ZnOを0～2wt%、B₂O₃を5～29wt%、SiO₂を1～15wt%、Al₂O₃を0～10wt%、CuOを0～10wt%含むものであるのが好適であり、この場合、ステンレス鋼以外のAlなどの金属やセラミックといった他の材料に対する封着材としても有効な封着用ガラス組成物が得られる。

【0066】また、以上のようにCuOを必須としなくてもよいが、Bi₂O₃を70～90wt%、ZnOを0～2wt%、B₂O₃を5～28wt%、SiO₂を1～15wt%、Al₂O₃を0～10wt%、CuOを0.5～6wt%含むものとし、B₂O₃を5～28wt%とやや抑えるなどしてCuOを必須にすると、特に金属との密着性を高めることができる。

【0067】以上のような特性を発揮する金属製真空二重容器を製造するには、上記各場合の材料を用いて、ステンレス鋼製の内外容器間を排気孔を通じ低融点ガラス封着材の軟化温度よりも低い温度で真空排気して脱ガスを行った後、この真空排気状態にて、低融点ガラス封着材を軟化点以上の温度で軟化ないしは熔融させて排気孔

50

(9)

特開2002-348152

15

16

を封口処理すればよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で得られる金属製真空二重容器を電気ポットの側で示す底部の断面図である。

【図2】図1の電気ポットの全体断面図である。

【図3】図1の金属製真空二重容器を真空排気および封口処理して製造する場合の温度、処理時間の関係を従来の場合と比較して示すグラフである。

【図4】封口処理した金属製真空二重容器にフッ素塗料*

*を塗布して焼き付け処理する場合の温度変化を示すグラフである。

【符号の説明】

1 内容器

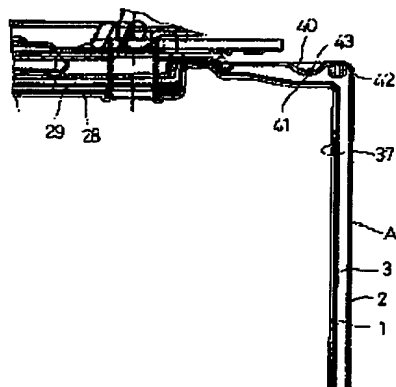
2 外容器

3 真空断熱空間

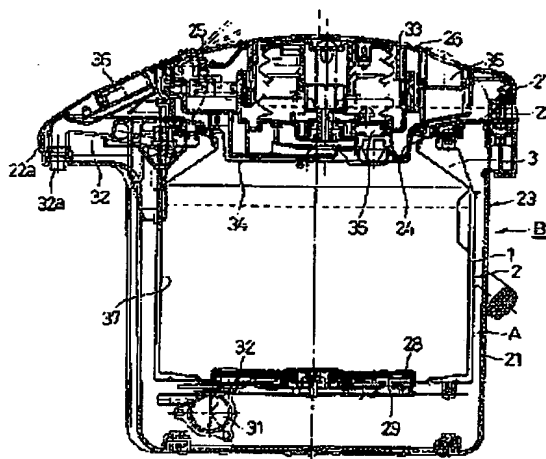
4 1 排気孔

4 3 低融点ガラス封着材

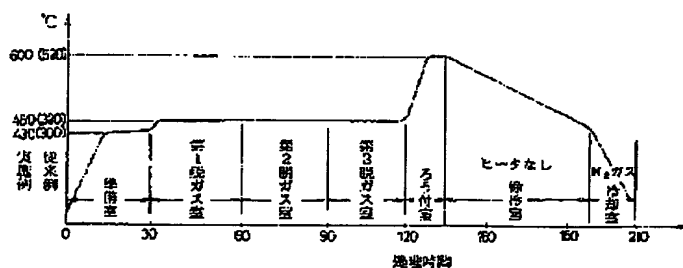
【図1】



【図2】



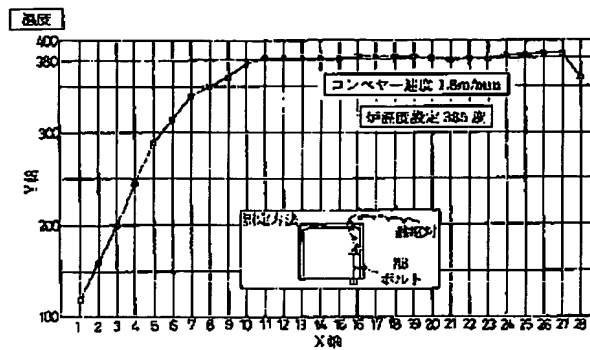
【図3】



(10)

特開2002-348152

【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

フーワード (参考)

C 0 3 C 8/02
8/04C 0 3 C 8/02
8/04

(72)発明者 浅野 芳弘
 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村
 硝子株式会社内
 (72)発明者 谷上 嘉規
 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村
 硝子株式会社内

F ターム (参考) 3E057 AB01 BA01 BB11 EE49 EE60
 FG01 GA13
 4B002 AA01 BA22 CA32
 4G051 AA02 BA00 CA03 CC03 CD16
 DA26
 4G052 AA08 AA09 BB07 DA03 DA04
 DB01 DB02 DB03 DC03 DC04
 DD01 DE01 DE02 DE03 DF01
 EA01 EB01 EC01 ED01 EE01
 EF00 EG00 FA00 FA10 FB00
 FC00 FD00 FE00 FF00 FG00
 FH00 FI00 FK00 FL00 GA07
 GB00 GC00 GD00 GE00 HH01
 HH03 HH04 HH05 HH07 HH09
 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20
 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
 NN08 NN09 NN40